

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-188666

(43)Date of publication of application : 21.07.1998

(51)Int.Cl.

H01B 1/12
C08G 18/48
C08L 75/08

(21)Application number : 08-340730

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 20.12.1996

(72)Inventor : ASAHINA YOSHIYUKI

(54) POLYMER ELECTROLYTE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide high ion conductivity and an excellent mechanical physical property by containing a residual isocyanate monomer reacted with diisocyanate and polyether polyol A at a specific ratio and having specific concentration, polyisocyanate constituted of polyether polyol and isocyanate group, and inorganic salt or ammonium salt.

SOLUTION: Aliphatic diisocyanate having the carbon number of 4-30 and polyether A having the hydroxyl group average functional group number of 2-6 preferably react to each other at 60-200° C at the isocyanate group/hydroxyl group equivalence ratio of 5/1-100/1. The concentration of the diisocyanate monomer, polyether polyol A, and isocyanate group in the polyisocyanate obtained after the unreactive diisocyanate and solvent are removed is set to 0-5, 10-98, and 1-20wt.% respectively. The compatibility of the polyisocyanate with the polyether polyol B is improved, and the cross-linking molecular weight of an obtained cross-linking polymer is increased.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-188666

(43) 公開日 平成10年(1998) 7月21日

(51) Int.Cl.⁵

識別記号

F I

H 0 1 B 1/12

H 0 1 B 1/12

Z

C 0 8 G 18/48

C 0 8 G 18/48

Z

C 0 8 L 75/08

C 0 8 L 75/08

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願平8-340730

(71) 出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(22) 出願日

平成8年(1996)12月20日

(72) 発明者 朝比奈 芳幸

宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成
工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 ポリマー電解質

(57) 【要約】

【課題】 高いイオン伝導性と機械的物性を有する架橋
ポリマー電解質を提供する。

【解決手段】 ジイソシアネートとポリエーテルポリオ
ールを反応させ、未反応のジイソシアネートを除去して
得られ、かつ①残存イソシアネートモノマー濃度0～5
重量%、②ポリエーテルポリオール濃度10～98重量
%、③イソシアネート基濃度1～20重量%であるポリ
イソシアネートと、無機塩またはアンモニウム塩、を含
むポリマー電解質。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ジイソシアネートとポリエーテルポリオールAを、イソシアネート基/水酸基の当量比5/1～100/1で反応させた後、未反応のジイソシアネート及び溶剤を実質的に除去して得られ、かつ下記(1)～(3)の特徴を有するポリイソシアネート、及び、無機塩またはアンモニウム塩、を含むポリマー電解質。

(1) 残存ジイソシアネートモノマー濃度；0～5重量%

(2) ポリエーテルポリオール濃度；10～98重量% 10

(3) イソシアネート基濃度；1～20重量%

【請求項2】 ポリエーテルポリオールA及び/またはBと、請求項1に記載のポリイソシアネートとの架橋ポリマー、及び、無機塩またはアンモニウム塩、を含むポリマー電解質。

【請求項3】 ポリエーテルポリオールA及び/またはBが、エチレンオキサイド単位を含む請求項1または2記載のポリマー電解質。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電池や電子デバイス等に有用なポリマー電解質に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、リチウム電池、コンデンサーなどの高性能、小型、軽量化を目指し、固体電解質の開発が盛んに行われている。固体電解質の中でも、イソシアネート架橋したポリマーは、機械的物性などが優れ、その提案が多い。例えば特開昭62-167311号公報では脂肪族ジイソシアネートを、特開昭2-24975号公報では脂肪族及び芳香族ジイソシアネートを、特開昭2-39513号公報ではヘキサメチレンジイソシアネートを、特開昭5-36438号公報では脂肪族ジイソシアネートを、特開昭5-9253号公報では芳香族ジイソシアネートを用いている。またこれらのジイソシアネートから得られるポリイソシアネートを用いた提案が、特開昭1-112667号公報、特開昭2-138364号公報、特開昭5-47210号公報、特開昭8-64028号公報でなされている。

【0003】しかし、上記で提案されたポリイソシアネートは、ポリエーテルポリオールとの相溶性が高くな 40く、限定されたポリエーテルポリオールしか使用できなかったり、無機塩、アンモニウム塩等の電解質との相溶性が高くない、またポリマーの架橋間分子量が小さく、ポリマー鎖の運動による前記電解質の移動性が制約されるなど、高いイオン伝導性を得ることが出来なかった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、イオン伝導性の高い、機械的物性に優れたポリマー電解質を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者は、無機塩及びアンモニウム塩を溶解する特定のポリイソシアネートを用いることにより、高いイオン伝導性を達成しうることを見出し、本発明に至った。即ち、本発明は下記の通りである。

〔1〕ジイソシアネートとポリエーテルポリオールAを、イソシアネート基/水酸基の当量比5/1～100/1で反応させた後、未反応のジイソシアネート及び溶剤を実質的に除去して得られ、かつ下記(1)～(3)の特徴を有するポリイソシアネート、および、無機塩またはアンモニウム塩、を含むポリマー電解質。

(1) 残存ジイソシアネートモノマー濃度；0～5重量%

(2) ポリエーテルポリオール濃度；10～98重量%

(3) イソシアネート基濃度；1～20重量%

〔2〕ポリエーテルポリオールA及び/またはBと、上記1に記載のポリイソシアネートとの架橋ポリマー、及び、無機塩またはアンモニウム塩、を含むポリマー電解質。

〔3〕ポリエーテルポリオールA及び/またはBが、エチレンオキサイド単位を含む上記1または2記載のポリマー電解質。 20

【0006】以下、本発明につき詳述する。本発明に用いるジイソシアネートは脂肪族が好ましい。脂環族及び/または芳香族イソシアネートも用いることができるが、高いイオン伝導性を達成するためのポリマーのガラス転移点(以下、T_gと言う)を低下させるためには脂肪族が好ましい。

【0007】前記脂肪族ジイソシアネートとしては、炭素数4～30のもの、例えば、テトラメチレン-1, 4-ジイソシアネート、ペンタメチレン-1, 5-ジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレン-1, 6-ジイソシアネート、リジンジイソシアネート等を挙げることが出来る。なかでも、工業的入手の容易さから、ヘキサメチレンジイソシアネート(以下、HMDIという)が好ましく、単独で使用しても、併用しても良い。

【0008】本発明に用いるポリエーテルポリオールAを以下に説明する。ポリオールには、アクリル、ポリエステル、ポリブタジエン等を用いることもできるが、ポリエーテルポリオールが好ましい。ポリエーテルポリオールの製造は、多価アルコール、多価フェノール、ポリアミン、アルカノールアミンなど、具体的には、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ビスフェノールA等の2価アルコール、グリセリン、トリメチロールプロパン等の3価アルコール、エチレンジアミンなどのジアミンの単独または混合物に、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウムな 50

どの水酸化物、アルコラート、アルキルアミンなどの強塩基性触媒、金属ポリフィリン、複合金属シアン化合物錯体、金属と3座配位以上のキレート化剤との錯体、ヘキサシアノコバルト酸亜鉛錯体などの複合金属錯体を使用して、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、シクロヘキセンオキシド、スチレンオキシドなどのアルキレンオキシドの単独または混合物を付加して得られる。好ましいアルキレンオキシドは、エチレンオキシド、プロピレンオキシドである。アルキレンオキシドに2種以上を用いる場合は、ランダム重合、ブロック重合などが行える。ポリエーテルポリオールAは2種以上のポリエーテルポリオールであっても良い。

【0009】ポリエーテルポリオールの水酸基平均官能基数は2～6、好ましくは2～4であり、分子量は200～1000、000である。ジイソシアネートとポリエーテルポリオールAは、ジイソシアネートのイソシアネート基/ポリエーテルポリオールAの水酸基の当量比を5/1～100/1、好ましくは5/1～50/1で反応させる。5/1未満であると、反応液の粘度が高くなり、100/1を越えると収率が低下し生産性に劣る。

【0010】ジイソシアネートと前記ポリエーテルポリオールAは、反応液を昇温する前に混合しても良いし、先にジイソシアネートを反応器に仕込み、所定温度に達した後、ポリエーテルポリオールAを一括または分割で添加しても良い。前記反応に際して溶媒を用いることもできる。その場合、イソシアネート基に対して不活性な溶媒を用いるべきである。

【0011】反応温度は60～200℃であり、好ましくは80～180℃である。60℃未満では、反応速度が遅く、200℃を越えると、得られるポリイソシアネートが着色するなど好ましくない副反応が生じる。反応時間は、反応温度により異なるが1～8時間、好ましくは2～6時間である。

【0012】反応に際して、触媒を用いることもできる。触媒としては、一般に塩基性を有するものが好ましく、①例えば、テトラアルキルアンモニウムのハイドロオキシドや例えば酢酸、カプリン酸等の有機弱酸塩などの4級アミン化合物、②例えば、トリオクチルアミン、1,4-ジアザビシクロ(2,2,2)オクタン、1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)ウンデセン-7,1,5-ジアザビシクロ(4,3,0)ノネン-5などの3級アミン系化合物、③例えば、亜鉛などのアセチルアセトン金属塩など、亜鉛、錫、鉛、鉄など金属有機弱酸塩などが有効である。

【0013】触媒濃度は、通常、イソシアネート化合物に対して10ppm～1.0%の範囲から選択される。ウレタン結合の一部がアロファネート結合に転換されても良い。未反応ジイソシアネートおよび溶剤を除去し、本発明に用いるポリイソシアネートが得られる。ポリイ

ソシアネート中の残存ジイソシアネート濃度は0～5重量%であり、好ましくは0～2重量%である。前記残存ジイソシアネート濃度が5重量%を越えると、ポリエーテルポリオールとの相溶性、架橋間分子量の低下などを生ずる場合があり、好ましくない。イソシアネート基濃度は1～20重量%である。1重量%未満では架橋ポリマーが生成しにくく、20重量%を越えると得られたポリマーの架橋間分子量の低下を生ずる。

【0014】仕込まれたポリエーテルポリオールとジイソシアネートの重量を分母として、実質的に未反応ジイソシアネートおよび溶剤を除去して得られるポリイソシアネート重量を分子とし算出される、収率は概ね5～70重量%、商業生産上好ましくは、20～70重量%になる。得られたポリイソシアネート中のポリエーテルポリオールAの濃度は、得られたポリイソシアネート重量を分母に、仕込まれたポリエーテルポリオールA重量を分子として算出され、その濃度は10～98重量%、好ましくは、40～98重量%である。

【0015】この様にして得られたポリイソシアネートは、従来のジイソシアネートやポリイソシアネートに比べ、後述するポリエーテルポリオールBとの相溶性が大幅に改善され、それまで使用できなかったポリエーテルポリオールの使用が可能になり、かつ、それらから得られるポリマーの架橋間分子量を大きくでき、それにより得られたポリマー電解質は従来にない高いイオン伝導性と良好な機械的物性を達成できた。

【0016】本発明のポリマー電解質は、ポリイソシアネートを水分などで湿気架橋しても良いし、後述するポリエーテルポリオールでウレタン架橋しても良い。本発明に用いるポリエーテルポリオールBは、前記ポリエーテルポリオールAが使用できる。ポリエーテルポリオールAとBは同一であっても、異なっても良く、ポリエーテルポリオールBは2種以上を混合して使用しても良い。

【0017】ポリエーテルポリオールA及び/またはBにエチレンオキシド単位を組み込むことが好ましく、その濃度は、10～90重量%が好ましい。前記ポリエーテルポリオールBを使用し、ウレタン架橋する場合、ポリイソシアネートのイソシアネート基とポリエーテルポリオールBの水酸基の当量比は必要物性に応じて決定されるが、好ましくは1:9～9:1であり、より好ましくは3:7～7:3である。

【0018】ポリイソシアネートのイソシアネート基とポリエーテルポリオールBの水酸基の反応を触媒などで促進しても良い。その場合に用いられる触媒は一般に塩基性を有するものが好ましく、①例えば、テトラアルキルアンモニウムのハイドロオキシドや例えば酢酸、カプリン酸等の有機弱酸塩などの4級アミン化合物、②例えば、トリオクチルアミン、1,4-ジアザビシクロ(2,2,2)オクタン、1,8-ジアザビシクロ

10

20

30

40

50

(5, 4, 0) ウンデセン-7, 1, 5-ジアザビシクロ(4, 3, 0) ノネン-5などの3級アミン系化合物、③例えば、亜鉛などのアセチルアセトン金属塩など、亜鉛、錫、鉛、鉄など金属有機弱酸塩などの触媒が有効であり、2種以上を併用することもできる。

【0019】触媒濃度は、通常、ポリイソシアネート0.01~5.0重量%の範囲から選択される。必要ならば、架橋後更に電子線照射などで後架橋しても良い。本発明に用いられる無機塩とはアルカリ金属塩が好ましく、リチウム塩、マグネシウム塩、ナトリウム塩等があり、例えば、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiPF_6 、 LiI 、 LiBr 、 LiSCN 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiCF_3CO_2 、 NaI 、 NaBr 、 NaSCN 、 KSCN 、 KClO_4 、 MgCl_2 、 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $(\text{CH}_3)_4\text{NBF}_4$ 、 $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NI}$ 、 $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{NBr}$ 、 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NI}$ 、 $(n\text{-C}_5\text{H}_{11})_4\text{NI}$ などがある。

【0020】また、アンモニウム塩としては、例えば、シュウ酸アンモニウム、アジピン酸アンモニウム、アゼライン酸アンモニウム、安息香酸アンモニウム、蟻酸アンモニウム、クエン酸アンモニウム、コハク酸アンモニウム、サリチル酸アンモニウム、酒石酸アンモニウム、セバシン酸アンモニウム、2-ブチルオクタン二酸アンモニウム、p-ニトロ安息香酸アンモニウム、フタル酸アンモニウム、ボロジサリチル酸アンモニウム、マレイン酸アンモニウム、γ-レゾルシン酸アンモニウム、乳酸アンモニウム、グリコール酸アンモニウム、ジフェニル酢酸アンモニウムなどが挙げられる。

【0021】本発明のポリマー電解質は、好ましくは有機溶剤を含む。その有機溶剤としては、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、2-テトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン、4, 4-ジメチル-1, 3-ジオキソラン、スルホラン、3-メチルスルホラン、tert-ブチルエーテル、iso-ブチルエーテル、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-エトキシメトキシエタン、メチルジグリム、メチルテトラグリム、エチルグリム、エチルジグリム、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコールなどのグリコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、テトラエチレングリコールモノメチルエーテルなどのグリコールモノアルキルエーテル類、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、アセトニトリルなどが挙げられ、2種以上を混合して用いても良い。

【0022】必要に応じて、シリカ、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化アルミニウムなどの無機

物を添加しても良い。本発明に用いるポリイソシアネート及び/またはポリエーテルポリオールBは前記の無機塩、アンモニウム塩、有機溶剤などの存在下で架橋させても、ポリマーを形成した後、有機溶剤に溶解している無機塩、アンモニウム塩をドープしても良い。

【0023】ポリマーを架橋した後、無機塩、アンモニウム塩をドープする場合は、前記の無機塩又はアンモニウム塩を0.01~3モル/リットルの範囲で溶解した前記有機溶剤にシート状に架橋されたポリマーを浸漬し、ポリマー電解質となる。この様にして得られたポリマー電解質は、電池、コンデンサ、エレクトロクロミックディスプレイ(ECD)などの電子デバイス用材料として有用である。

【0024】

【発明の実施の形態】以下に、実施例に基づいて本発明を更に詳細に説明するが、本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。なお、測定法等は下記の通りである。

(ジイソシアネート濃度の定量) 試料をテトラヒドロフランに溶解し、下記条件で測定したゲルパーミエーションクロマトグラフのジイソシアネートのピーク面積から求めた。

装置; 東ソー株式会社の「HLC-8120GPC」
カラム構成; 東ソー株式会社の「TSKgel SuperH 1000」、「TSKgel SuperH 2000」、「TSKgel SuperH 3000」各1本

キャリアー; テトラヒドロフラン

検出方法; 示差屈折計

(イオン伝導率の測定) ポリマーフィルムの厚みが約100μmになるように、1M- LiClO_4 (無水物)/プロピレンカーボネート溶液に24時間浸漬した。この両面をリチウム電極で挟みセルを構成し、電気化学インピーダンス測定装置(北斗電工株式会社: HZ-1AC)により、室温にて周波数0.05~100KHzで交流インピーダンスを測定し、イオン伝導率を求めた。

【0025】

【製造例1】攪拌機、温度計、還流冷却管、窒素吹き込み管、滴下ロートを取り付けた4ツ口フラスコ内を窒素雰囲気にし、HMDIを300部、3価ポリエーテルポリオール(3官能ポリエチレングリコール、数平均分子量 1,000、日本油脂の商品名「ユニオックスG-1000」)80部(イソシアネート基/水酸基の当量比15/1)を仕込み、窒素雰囲気下で、攪拌下反応器内温度を120℃に3時間保持した。反応液温度を下げ、薄膜蒸発缶を用いて未反応のHMDIを除去した。収率は33重量%であった。得られたポリイソシアネートのイソシアネート濃度は8.3%、ジイソシアネート濃度は0.5重量%、25℃における粘度は1500mPa・s、ポリエーテルポリオール濃度は64重量%であっ

た。

【0026】

【製造例2、3】表1に示したポリオールを用いた以外は実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

【0027】

【実施例1】製造例1で得たポリイソシアネートとポリオールを表2に示すように配合し、ジブチル錫ジラウレート樹脂分に対して1重量%添加後、混合、脱泡した。ガラス板にアプリケーターで成膜し、90℃のオーブン内で2Hr保持した。得られたフィルムのイオン伝導率を測定した。結果を表2に示す。

【0028】

【実施例2～5、比較例1】表2に示す以外は実施例1と同様に行った。結果を表2に示す。

【0029】

【表1】

20

30

40

例	仕込み組成 ジイソシアネート	ポリオール	NCI/OH 当量比	反応条件 温度 ℃	時間 Hr	ポリイソシアネート 収率	ポリイソシアネート イソシアネート濃度 重量%	ポリイソシアネート ジイソシアネート 濃度重量%	ポリイソシアネート ジイソシアネート 濃度重量%
製造例-1	HMDI 300部	G-1000 80部	15	120	3	33	8.3	0.5	64
製造例-2	HMDI 300部	G-2000*1 119部	20	120	3	31	4.9	0.4	79
製造例-3	HMDI 300部	PEG-600*2 71部	15	120	3	32	9.8	0.5	60

*1: 3官能ポリエーテルトリオール 分子重 2000 日本油脂の商品名「エポック2000」
*2: 2官能ポリエーテルジオール 分子重 600 日本油脂の商品名「PEG600」

【0030】

【表2】

例	ポリイソシアネート	ポリオール	ゲル分率 %	イオン伝導度 mS/cm
実施例-1	製造例-1	G-1000	93	0.9
〃 -2	製造例-2	G-1000	90	1.1
〃 -3	製造例-2	PEG-1000*1	92	1.0
〃 -4	製造例-3	G-1000	90	1.4
〃 -5	製造例-3	使用せず	95	0.8
比較例-1	HMDI	G-1000	0 (相分離硬化せず)	

* 1 ; 2 官能ポリエチレンポリオール 分子量 600 日本油脂の商品名「PEG1000」

【0031】

【発明の効果】本発明のポリマー電解質は、高いイオン伝導度とフィルム強度を有し、電池特にリチウム電池、

コンデンサー、エレクトロクロミックディスプレイ等の電子デバイスとして有用である。